

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-324832

(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 2000-143555

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.2000

(72)Inventor : SHINJO TAKASHI

## (54) RESIN COMPOSITION FOR TONER, AND TONER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition for toner and a toner maintaining good offset resistance, low temperature fixing property and storage property and causing no fog due to production of fine powder in a developing machine.

SOLUTION: The resin composition for toner essentially comprises a polyester block copolymer having  $3 \times 10^3$  to  $5 \times 10^4$  weight average mol.wt. and containing polyester blocks by condensation of aliphatic diols and dicarboxylic acids and polyester blocks by condensation of alicyclic diols and dicarboxylic acids.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) IntCl. G 03 G 9/087	類別記号 FI G 03 G 9/08	7-727-1 (参考) 331 2H005
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)		

(21) 出願番号 特開2000-143555 (P2000-143555)	(71) 出願人 000002174 株式会社 豊水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日 平成12年5月16日 (2000.5.16)	(72) 発明者 新 城 隆 滋賀県甲賀郡水口町東1259 株式会社 豊水化学工業株式会社内
Fターム (参考) 2H005 A01 C08 CA17 CA18 DA06 DA10 EA03 E006 E007	

(54) 【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及びトナー

(57) 【要約】

【課題】 耐オフセット性、低温度定着性及び保存性のいずれも良好に保持させ、且つ、現像域内で微粉の発生によるカブリを発生させないトナー用樹脂組成物及びトナーを提供する。

【解決手段】 脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックと、脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量  $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  のポリエステルブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックと、脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量  $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  のポリエステルブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項2】 脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック成分10～55モル%と、脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック成分90～45モル%とを含有するポリエステルブロック共重合体からなることを特徴とする請求項1記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項3】 上記ジカルボン酸として無水フタル酸を含有してなることを特徴とする請求項1又は2記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項4】 ガラス転移点が50℃以上であり、軟化点が130℃以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物に、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有してない架橋ポリエステル重合体を配合してなることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含有してなることを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、複写機、プリンター等々に使用されるトナー用樹脂組成物及びトナーに関するものであり、詳しくは、静電荷電を現像する方式のうちのいわゆる乾式現像方式に使用されるトナー用樹脂組成物及びトナーに関するものである。

【0001】

【従来の技術】 電子写真等において静電荷電を現像する方式として、乾式現像方式が多用されている。乾式現像方式においては、通常トナーはキャリアーと呼ばれる微粉あるいはガラスビーズ等との混合物によって帯電し、これが感光体上の静電荷電に電気的引力によって付着し、次に用紙上に転写され、熱ロール等によって定着されて永久可現像となる。

【0002】 定着の方法としては、トナーに対して電圧を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に、被定着シートのトナー画像を圧接させるながら通過せしめることにより行なう加熱ローラー法が多用されている。この加熱ローラー法において、消費電力等の経済性を向上させるため、及び転写速度を上げるため、より低温で定着可能なトナーが求められている。

【0003】 しかしながら、上記低温定着性を改善しようとする、トナーの一部が被定着ローラー表面に付着しそれが紙に再転写するといったオフセット現象が起り易くなったり、保存性が低下してしまうといった問題

特開2001-324832

2

がある。

【0004】 これらの問題に対して、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物等のビスフェノールA誘導体をポリエステル樹脂のジオール成分として用いることにより、低温定着性、耐オフセット性及び保存性を改善させる多くの試みがある。しかしながら、近年、ビスフェノールAに内分泌擾乱物質の疑いが持たれ、飛散し易い粉体であるトナーの原料として使用することが好ましくないと考えられ始めている。これに加えて、ビスフェノールA誘導体含有ポリエステル樹脂の使用が、トナーの原料や顔料の劣化や定着後の耐光性において問題を呈している。

【0005】 このような問題を有するビスフェノールA誘導体に鑑み、脂肪族ジオールを用いる方法が提案されている。例えば、特開平4-337741号公報には、脂肪族ジオール及び脂肪族ジオールからなるジオール、芳香族ジカルボン酸及び3価以上の多価カルボン酸からなる多価カルボン酸の縮重合により得られるポリエステル樹脂と脂肪族樹脂の主成分とした電子写真用トナーが開示されている。

【0006】 しかし、上記公報に開示されたトナーは、多価カルボン酸で架橋することにより、耐オフセット性は改善されるかも知れないが、低温定着性は十分なものではない。

【0007】 又、耐オフセット性と低温定着性とをバランスさせて上記問題に対処しようとする試みもある。これらの試みとして、例えば、低温定着性を改善しようとするための低分子重ポリエステル樹脂と、耐オフセット性を改善しようとするための高分子重ポリエステル樹脂とをブレンドする方法がある。しかし、上記方法を採用して、低分子重ポリエステル樹脂に、脂肪族ジオール及び脂肪族ジオールからなるジオール成分と、ジカルボン酸成分とをランダムに縮重合して得られるポリエステル樹脂は、低温定着性及び保存性や樹脂強度と関連する諸性質とのバランスが悪く、低温定着性を改善せようとする、トナー保存性が低下したり、樹脂強度が低下し、現像域内で微粉の発生が著しくなり、カブリが出易くなるという別個の問題を引き起こすものである。

【0008】

【0009】 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の欠点を改良しようとするもので、耐オフセット性、低温定着性及び保存性のいずれも良好に保持させ、且つ、現像域内で微粉の発生によるカブリを発生させないトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物は、脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックと、脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量  $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  のポリエステルブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー。



例え、ニグロソニン染料、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジン等が挙げられ、負帯電用電荷制御剤として、例えば、クロム錯体、鉄錯体等が挙げられる。これらの電荷制御剤は、通常、樹脂組成物100重量部に対して、0.1~10重量部添加される。

【0035】

【発明の実施の形態】 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0036】 (フルカレートナート用樹脂組成物の製造)

(実施例1、2及び比較例1~4) 2リットル四つ口フラスコに、通常溶剤、蒸留水、水分離装置、蒸留ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、表2に示される配合組成で、ジカルボン酸類(無水フタル酸(PAn))、ジオール類(1,4-シクロヘキサジメタノール(DM))又はエチレングリコール(EG)及びエステル化結合性炭(ジブチルスズオキサイド(DBTO))を仕込み、200℃で、生成する水を蒸留塔より留出せながらエステル化反応させた。蒸留塔より水が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了させ、ポリエステルブロッカAを得た。

【0037】 別の2リットル四つ口フラスコで、表2に示される配合組成で、同様にしてポリエステルブロッカ\*

- ・フルカレートナート用樹脂組成物(①~④)
- ・荷電制御剤(炭土化学工業社製、商品名「TP-302」)
- ・カーボンプラック(三菱化学工業社製、商品名「NA-100」)
- ・ポリプロピレンワックス(三洋化成工業社製、商品名「C-35-4660P」)

【0041】 更に、上記カーボンブラックに替えて、イエローにジスアゾイエロー、マゼンタにカーミンシェンツビシアート銅フタロシアニンの各々を用いて上記同様にフルカレートナートを作製した。

【0042】 上記実施例1、2及び比較例1~5で得られたフルカレートナート用樹脂組成物及びこれらを用いたフルカレートナートの性能を評価するため、下記項目について、下記の方法に従って測定し、得られた結果をそれぞれ表2及び表3に示した。

【0043】 (1) 定着性 (定着温度)

得られたトナー6.0重量部を粒径約50~80μmの鉄粉キャリアリアー9.4.0重量部と混合して現像剤を作り、電子写真複写機に、現像剤を用いて未定着温度より複製物の複写物を作成した。複写に際して、電子写真複写機の所定温度ロールの設定温度を1℃単位で上昇させて、最低定着温度を測定した。上記最低定着温度とは、定着面をタイプライター用砂消しゴムによって無法に擦り潰して、設定温度を順次高めて行き、定着温度が実際にその温度が変化しなくなる時の設定温度を定着温度とした。

【0044】 尚、電子写真複写機は、富士ゼロックス社の「Acol or 686」を複製用に改造したものを

\*Bを得た後、先に得たポリエステルブロッカAを添加して溶融混合し、蒸留塔を取り外すと共に真空ポンプを取り付け、系内を5mmHg以下に減圧し、220℃で、繰り返し運転120rpmで、縮合反応で生じた遊離ジオールを系外へ留出させて、表2に示されるポリエステルブロッカ共重合体⑤~⑥を得た。

【0038】 (比較例5) カルボン酸類、ジオール類及びポリエステル化縮合性炭を、表2に示される配合組成で、実施例1と同様な反応手順で縮合して、ポリエステルランダム共重合体⑦を得た。

【0039】 (フルカレートナートの製造) (実施例1、2及び比較例1~5) 得られたポリエステルブロッカ共重合体①~⑥及びポリエステルランダム共重合体⑦からなるフルカレートナート用樹脂組成物を用い、これらを含む下記配合物を混合し、150℃で溶融混練した後、ジェットミルで粒径約10μmに粉砕し、これに疎水性シリカ(日本アエロジル社製、商品名「R972」)0.3重量%を添加混合して全トナーを得た。尚、フルカレートナート用樹脂組成物①~⑥は、実施例1、2、比較例1~5の順に番号順に割り付けられている。

【0040】

- 100重量部
- 3重量部
- 6.0重量部
- 4.0重量部

【0045】 (2) 耐オフセット性  
電子写真複写機の所定温度ロールの設定温度を190℃にして、前項で用いたものと同じ現像剤を用いて未定着面像より連続して複写し、トナー定着時のオフセットの発生の有無を目視により観察し、発生が認められなかったものを「○」、オフセットの発生が認められたものを「×」と評価した。

【0046】 (3) 定着面平滑性 (光沢)

前項の耐オフセット性試験と同様の連続複写(所定温度ロールの設定温度:190℃)を行い、オフセットの発生がない安定した時期の材料について、定着面平滑性をその光沢を測定して評価した。評価は、グロス50以上を「○」、グロス45以上50未満を「△」、グロス45未満を「×」とした。尚、光沢の測定は、米国ガードナー社製の光沢度計(「グロスガード」、入射角60度)を用いた。

【0047】 (4) 画質 (カブリの有無)

第1項の定着性で得られた定着温度で前項までと同じ現像剤を用いて未定着面像より連続して複写し、複写開始より100枚目の定着面像のカブリの有無を目視により観察し、カブリが認められなかったものを「○」、カブリ

りの発生が認められなかったものを「×」と評価した。

【0048】 (5) 保存性

得られたトナーの量を20g採取して200mlの試験ビンに封入し、50℃の恒温槽中に48時間保存した後、ボンカワミクロン社製「バウダーテスターDTE型」を用いて、径1mm、10秒間の条件で、試験を行い、目録250μmの網上の残存量が1g以下であったものを「○」、1gを超えたものを「×」と評価した。

\* 【表2】

配合組成(モル%)	配合組成(モル%)				物性		
	PAn	EG	DBTO	重量平均分子量(×10 <sup>4</sup> )	70℃軟化点(℃)	70℃軟化点(℃)	70℃軟化点(℃)
7 <sup>7</sup> 共重合体①	70	84	—	0.063	—	106.3	62.1
7 <sup>7</sup> 共重合体②	30	—	36	0.027	—	—	—
7 <sup>7</sup> 共重合体③	50	60	—	0.045	—	107.8	59.0
7 <sup>7</sup> 共重合体④	50	—	60	0.045	—	—	—
7 <sup>7</sup> 共重合体⑤	95	114	—	0.085	—	124.2	76.1
7 <sup>7</sup> 共重合体⑥	5	—	6	0.005	—	—	—
7 <sup>7</sup> 共重合体⑦	30	36	—	0.027	—	117.2	55.9
7 <sup>7</sup> 共重合体⑧	70	—	84	0.063	—	—	—
7 <sup>7</sup> 共重合体⑨	50	60	—	0.045	—	137.4	75.2
7 <sup>7</sup> 共重合体⑩	50	—	60	0.045	—	—	—
7 <sup>7</sup> 共重合体⑪	50	60	—	0.045	—	91.5	45.0
7 <sup>7</sup> 共重合体⑫	50	—	60	0.045	—	—	—
7 <sup>7</sup> 共重合体⑬	100	60	0.090	2.50	120.1	62.4	—

【表3】

【表3】

樹脂組成物	定着性 (定着温度) (°C)	耐熱性	定着面平 滑性(光沢)	面質 (0.7μ)	保存性	透明性
1 7 <sup>3</sup> /7 <sup>2</sup> 共重合体①	125	○	○	○	○	○
2 7 <sup>3</sup> /7 <sup>2</sup> 共重合体②	127	○	○	○	○	○
3 7 <sup>3</sup> /7 <sup>2</sup> 共重合体③	143	○	×	○	○	×
4 7 <sup>3</sup> /7 <sup>2</sup> 共重合体④	134	○	○	○	○	○
5 7 <sup>3</sup> /7 <sup>2</sup> 共重合体⑤	153	○	×	○	○	×
6 7 <sup>3</sup> /7 <sup>2</sup> 共重合体⑥	112	×	○	×	×	○
7 7 <sup>3</sup> /7 <sup>2</sup> 共重合体⑦	139	○	○	○	○	○

【0052】表3より明らかのように、実施例1及び2のトナーは、低温でも良好な定着性を示すにも拘らず、耐オフセット性、保存性にも優れており、且つ、カブリも発生せず、ハーフトーンの再現性の因子となる透明性にも優れるものであって、単にこれらの諸性能のバランスが良好に保たれているに止まらず、高品質なものであることが判る。これに対して、比較例4のトナーは、低温で良好な定着性を示すが、耐オフセット性、保存性が悪く、且つ、カブリも発生もあって良好な画質は得られぬものであり、比較例1及び3のトナーは、定着性が余り良くなく、ハーフトーンの再現も余り良くないものであった。比較例2のトナーは、若干定着温度が高いものではあったが、幸うして従来のランダム共重合体からなるポリエラストマー樹脂を粘着材として用いた比較例5のトナー共重合体であった。

【0053】モノクロトナー用樹脂組成物の製造

【実施例3、4及び比較例6〜10】

ポリエラストマーブロック共重合体の調製に用いたものと同じ樹脂組成物を用い、表4に示される配合組成で、表4に示されるジカルボン酸(テラフタル酸(TPA))、ジオール類(エチレングリコール(EG)、ジエチレングリコール(DEC)、トリエチレングリコール(TEG)、1,3-ブチレンジグリコール(BG)、ネオペンチルグリコール(NP)、ロビレンジグリコール(RG))及び3種のカルボン酸[1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(無水)(TMA)]及びエラストマー樹脂を調製した。

【0054】

【表4】

配合組成 (モル%)	特性		
	ジカルボン酸	3種のジオール類	7-酸化点 7-酸化点 (°C)
実施例3	TPA 100	TEG 18 DEC 14	143.2 62.5
実施例4	TPA 100	NPC 75 DEC 25	136.5 60.1
比較例3	TPA 100	EG 40 PG 50 TEG 10	128.4 58.2

【0055】得られた架橋ポリエラストマー樹脂に、先に得られたポリエラストマーブロック共重合体①〜⑦及びポリエラストマーランダム共重合体の、表5に示される配合組成20合し、150°Cで溶融混練した後、ジェントミルで収縮させて仕込み、更に、該樹脂組成物の濃度が、40重量%となるようにトルエンを注入し、加熱溶解下に溶融混合した後、常圧で2時間、減圧で1時間乾燥してモノクロトナー用樹脂組成物を得た。

【0056】モノクロトナーの製造

- ・モノクロトナー用樹脂組成物
- ・クロム金染料(オリエント化学工業社製、商品名「モノクロ5-34」)
- ・カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「MA-100」)
- ・ポリプロピレンワックス(三洋化成社製、商品名「D-33-A660P」)

【0058】上記実施例3、4及び比較例6〜10で得られたモノクロトナー用樹脂組成物及びこれらを用いたモノクロトナーの性能を評価するため、下記項目について、下記の方法に従って測定し、得られた結果をそれぞれ表5及び表6に示した。

【0059】(1) 定着性(定着温度)  
得られたトナー6、5重量部を収容約50〜80μmの袋状キャリアー93、5重量部と混合して現像剤を作ったこと、及び試験に用いた電子写真複写機としてコンカ社製の「7050」を試験用に改造したものを用いたこと以外は、フルカラートナーと同様にして定着温度を測定した。最低定着温度の判定方法としては、複製材として、タイプライター用砂消しゴムに替えて糊パッドを用いて複製し、下式(1)で得られる定着温度が85%もしくはこれ以上の値となる定着温度と5%、尚、式(1)中の画像濃度は、マックス社製の対数濃度計「RD-914」を使用した。

\* (実施例3、4及び比較例6〜10) 得られたモノクロトナー用樹脂組成物を用い、これを含む下配合物を混練し、150°Cで溶融混練した後、ジェントミルで収縮約10μmに粉砕し、これに水性シリカ(日本アエロジル社製、商品名「R972」)0.3重量%を添加混合して各々トナーを得た。

【0060】(2) 耐オフセット性  
電子写真複写機の熱定着ローラの表面温度を高温度と低温部の双方に段階的に変化させて、上記定着面像を有する転写紙のトナー像の定着を行って複写物を得た。上記転写時に、複写紙の余白部分にトナーによる汚れの発生がある、高温度と低温部の境界温度を測定し、上記汚れの発生がない温度領域をオフセット温度領域とし、この温度領域の幅をオフセット温度幅とした。

【0061】(3) 保存性  
フルカラートナーと同じ方法で試験を行い、同じ基準で評価した。

【0062】(4) 画質(カブリの有無)  
フルカラートナーと同じ方法で複製し、同じ基準で評価した。

【0063】

【表5】

15	配合組成 (重量部)		物性	
	架橋 <sup>※</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 共重合體	架橋 <sup>※</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup>	70-軟化点 (°C)	70-膨脹率 (%)
實施例 3	70 7 <sup>o</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 共重合體①	架橋 <sup>※</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 30	120.7	62.2
實施例 4	60 7 <sup>o</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 共重合體②	架橋 <sup>※</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 40	122.1	59.4
比較例 6	70 7 <sup>o</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 共重合體③	架橋 <sup>※</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 30	131.6	71.4
比較例 7	60 7 <sup>o</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 共重合體④	架橋 <sup>※</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 40	126.8	57.5
比較例 8	60 7 <sup>o</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 共重合體⑤	架橋 <sup>※</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 40	132.9	67.3
比較例 9	70 7 <sup>o</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 共重合體⑥	架橋 <sup>※</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 30	111.7	49.1
比較例 10	70 7 <sup>o</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 共重合體⑦	架橋 <sup>※</sup> $\beta$ -237 <sup>h</sup> 30	129.1	62.4

**[0064]**

【喪6】

試料名	貯蔵温度 (℃)	貯蔵時間 (日)	保存性		腐敗性 (%)	腐敗性 (%)
			1日度 (℃)	10日度 (℃)		
試料 3	100 ± 20	120 ±	131	○	○	○
試料 4	100 ± 20	120 ±	132	○	○	○
試料 6	106 ± 20	124 ±	144	○	○	○
試料 7	100 ± 20	120 ±	138	○	○	○
試料 8	113 ± 20	117 ±	145	○	○	○
試料 9	100 ± 20	130 ±	127	×	×	×
試料 10	103 ± 20	127 ±	141	○	○	○

【0065】表6より明らかなように、実施例3及び4、に強固に塗着・押着するものであり、紙や紙製の基材によって微粉化して版面や写真紙を汚染したり、粘着性によって複写紙を無用消費することのないものである。保水性にも優れており、且つ、カブリも発生せず、

す。これらの緑性能力のバランスが良好に保持されて商品になることが望ましい。【0067】本発明のトナーは、上述のように構成されているので、低温でも良好な定着性を示すにも拘らず、高付着性・保水性にも優れており、且つ、カブリ均一性がよく、発生せず、ハーフトーンの再現性も良好であって、出まると同時に、この緑性能力のバランスが良好に保持されているに止まらず、いずれの性能も商品品質なものである。

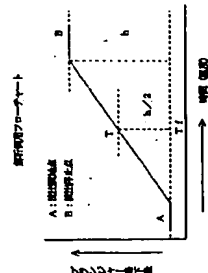
199061

【発明の効果】本発明のトナー用樹脂組成物は、上述の

のように構成されているので、着色剤の染固料を遊固に 30 一チャートである。

積着させると共に、強靱なトナリ一途感を形成し、複写紙

【圖1】



【圖1】